

Get out of debt

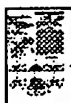


Intellectual Property Network

To Search & Research

[IPN Home](#) | [Search](#) | [Order](#) | [Shopping Cart](#) | [Login](#) | [Site Map](#) | [Help](#)

Patent Plug-ins



JP7252266A2: ORGANOCOPPER COMPOUND FOR FORMATION OF COPPER THIN FILM BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF ORGANOMETAL HAVING HIGH VAPOR PRESSURE

[View Images \(1 pages\)](#) | [View INPADOC only](#)

Country: JP Japan

Kind:

Inventor(s): SAITOU NORIYASU
SATO MASAMITSU
SAI ATSUSHI
UCHIDA HIROTO
OGI KATSUMI

Applicant(s): MITSUBISHI MATERIALS CORP
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Issued/Filed Dates: Oct. 3, 1995 / March 11, 1994

Application Number: JP1994000041375

IPC Class: C07F 7/02; C07F 7/08; C23C 16/18; H01L 21/285; H01L 21/312;

Abstract: **Purpose:** To obtain the subject new compound capable of being vaporized at a constant speed based on the film-forming time without decomposition in a vaporization chamber, excellent in thermal stability during volatilization and volatility and useful as a raw material for vapor deposition of a copper thin film such as a contact of a semiconductor device.

Constitution: This organocopper compound having a high vapor pressure is represented by formula I (R1 is one or more kinds of 1 to 4C alkyls; R2 and R3 are each a 1 to 8C fluoroalkyl) and useful for formation of a copper thin film by organometal chemical vapor deposition. One example is (allyltrimethylsilane) (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionate) copper of formula III. The compound of formula I can be synthesized, e.g. by reacting copper oxide (I), allyltrimethylsilane and 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

Other Abstract Info: DERABS C95-371162 DERC95-371162

Foreign References: (No patents reference this one)



Nominate this invention for the Gallery...

Alternative Searches


 Patent Number

 Boolean Text

 Advanced Text

Browse

 U.S. Class by title

 U.S. Class by number

TDB
IBM Technical Disclosure Bulletin

[Privacy](#) | [Legal](#) | [IBM](#) | [Gallery](#) | [IP Pages](#) | [Advertising](#) | [FAQ](#) | [Contact Us](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-252266

(43)公開日 平成7年(1995)10月3日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F.I.	技術表示箇所
C 0 7 F 7/02	C			
7/08	B			
C 2 3 C 16/18				
H 0 1 L 21/285	C			
21/312				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-41375

(22)出願日 平成6年(1994)3月11日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 斎藤 記庸

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 佐藤 正光

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 齋 篤

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蒸気圧の高い有機金属化学蒸着による銅薄膜形成用有機銅化合物

(57)【要約】

【目的】 蒸気圧の高い有機金属化学蒸着による銅薄膜形成用有機銅化合物を提供する。

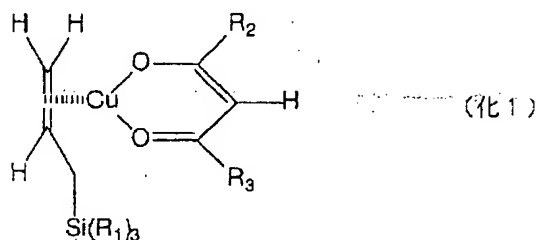
【構成】 銅薄膜形成用有機銅化合物が、下記一般式(化1)

【化1】 (ただし、上記式中R1は、炭素数1から4の直鎖および分岐状のアルキル基のうちの一つまたは二種以上から成り、R2およびR3はおのおの独立して炭素数1から8の直鎖および分岐状のフッ素化アルキル基から成る)を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (化 1)

【化 1】



(ただし、上記式中 R 1 は、炭素数 1 から 4 の直鎖および分岐状のアルキル基のうち一種または二種以上から成り、R 2 および R 3 はおのおの独立して炭素数 1 から 8 の直鎖および分岐状のフッ素化アルキル基から成る) で表される蒸気圧の高い有機金属化学蒸着による銅薄膜形成用有機銅化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

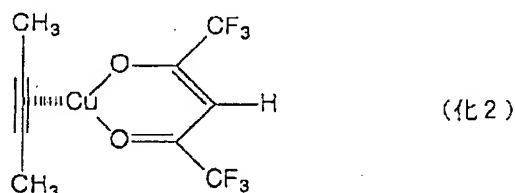
【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置のコンタクトおよび配線等の銅薄膜を有機金属化学蒸着 (以下; MOCVD と略記) 法により形成するに際して、蒸着原料として用いるのに適した有機銅化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】上記の各種銅薄膜を MOCVD 法により形成するに際して、蒸着原料として、下記 (化 2)

【0003】

【化 2】



【0004】で表される (η^2 -2-ブテン) (1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオナト) 銅 (I) から成る有機銅化合物が用いられていることは良く知られるところである。また、上記銅薄膜が、例えば図 1 に概略説明図で示される通り、反応炉 7 内に設けたヒーター 6 上に基板 5 を置き、一方これと連係して設けた加熱炉 3 において、気化容器 2 内の有機銅化合物からなる蒸着原料 1 を気化させ、これを例えば Ar 等のキャリアガス 4 で前記反応炉 7 内に拡散し、上記加熱基板 5 上に分解銀を析出させることからなる、熱分解型 MOCVD (以下熱 CVD と略記) 法により形成されることも知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の熱 CVD 法に蒸着原料として用いられている上記 (化 2) の従来有機銅化合物は、気化の際の加熱温度に対する気化速

度が不均一で、これの正確な制御が困難であるために、基板表面上の銅薄膜の堆積速度が不均一となり、近年の半導体装置の高集積化による薄膜化の傾向とも相まって、均一かつ緻密な膜厚の制御が難しくなっているのが現状である。また、上記の従来有機銅化合物は、気化における加熱の際に上記図 1 中の気化容器 3 内にて気化の他に分解反応も起こってしまうなど熱安定性にも問題がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述の観点から、熱 CVD 法を含め、その他の MOCVD 法により銅薄膜を作製するに際して、気化速度が均一で、かつ気化の際の熱安定性に優れた高純度な銅薄膜形成用蒸着原料を見出すべく研究を行なった結果、前記一般式 (化 1) で表される有機銅化合物を蒸着原料として用いると、この蒸着原料は室温付近で液体で、かつ配位子の 1 つとして用いるアリルトリアルキルシラン化合物が、アリル位にアルキルシラン化合物を有するために、上記 (化 2) の従来有機銅化合物よりも、安定した気化速度を得ることが可能になるとともに、優れた揮発性および熱安定性を示すという研究結果を得たのである。

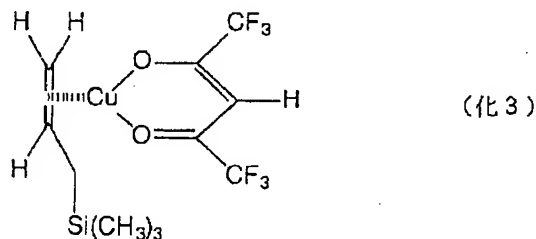
【0007】本発明は、上述の研究結果に基づいてなされたものであって、上記一般式 (化 1) で表される蒸気圧の高い有機金属化学蒸着による銅薄膜形成用有機銅化合物に特徴を有するものである。

【0008】

【実施例】つぎに、本発明の有機銅化合物を実施例により具体的に説明する。酸化銅 (I) 13.0 g に十分に窒素脱気を行った乾燥塩化メチレン 150 ml を注ぎ、サスペンション溶液とした。アリルトリメチルシラン 6.92 g を激しく攪拌しながら添加し、更に、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン 12.6 g を 1 滴ずつ滴下ロータより滴下した。反応系を 4 時間攪拌した後、窒素気流下でろ過し、ろ液を 35℃減圧下で留去し、濃緑色の液体を得た。精製は、カラムクロマトグラフィーにより行い、明黄色の液体である下記 (化 3) で示される本発明有機銅化合物であるところの

【0009】

【化 3】



【0010】(アリルトリメチルシラン) (1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオナト) 銅 (I) を 16.7 g 得た。得られた有機銀化

化合物の同定は、NMRおよび元素分析により行なった：
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; δ 0.063 (s, 9 H), 1.59 (d, 2H, $J=7.82\text{Hz}$), 4.34 (m, 2H), 5.45 (m, 1H), 6.08 (s, 1H)。元素分析；Cu 16.8% (理論値 16.5%) を得た。

【0011】また、比較の目的で上記のアリルトリメチルシランに代わって、2-ブチンを用いる以外は同一の条件で、上記(化2)に示される従来有機銅化合物を合成した。図2、3にこの結果得られた本発明有機銅化合物(図2)および従来有機銅化合物(図3)の気化特性を評価する目的で熱重量曲線(昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、乾燥アルゴン雰囲気)を示した。

n、乾燥アルゴン雰囲気)を示した。

【0012】について、本発明有機銅化合物および従来有機銅化合物を用いて、図1に示される熱CVD法にて、基板：25mm角のSi基板上にTiNを100nmスパッタ法により蒸着した基板、基板温度：250°C、気化温度：50°C、圧力：2 torr、キャリアガスの流量：100ccmのAr、の条件で銅薄膜の作製を行ない、10分毎の膜厚を測定した。膜厚は、膜の断面SEM像から測定した。この測定結果を表1に示した。

【0013】

【表1】

種別	化学式	膜厚 (μm)					
		10分経過後	20分経過後	30分経過後	40分経過後	50分経過後	60分経過後
本発明有機銅化合物	化3	1.66	3.30	5.03	6.59	8.25	9.85
従来有機銅化合物	化2	1.45	2.88	4.16	5.01	6.10	7.03

【0014】

【発明の効果】図2、3に示される結果から、本発明有機銅化合物は室温から約140°Cまでの温度で完全に気化させることが可能であるが、一方、従来有機銅化合物は気化終了の際、約10%程の残物が生成していることから、本発明有機銅化合物が、気化の際の熱安定性に優れることを示している。

【0015】また表1より、本発明有機銅化合物は、成膜時間に対しほぼ一定の割合で膜厚が増加し、かつその成膜速度も従来有機銅化合物に比して速いのに対し、従来有機銅化合物の場合は、成膜時間において30分を越えた頃から成膜量の減少傾向が顕著になることが明らかである。また、上記実施例において、本発明有機銅化合物を用いた場合は、図1に示される装置の気化容器内には分解銅の生成が見られず、従来有機銅化合物の場合には分解銅の生成が認められた。これより本発明有機銅化合物は、気化容器内で分解することなしに成膜時間に対し一定の速度で気化し、また従来有機銅化合物より気化の際の熱安定性、揮発性に優れた有機銅化合物であること

とを示している。

【0016】上述のように本発明有機銅化合物は、室温付近で液体で、安定な気化速度を有し、かつ気化の際の熱安定性に優れているので、MOCVD法による成膜原料として有用であり、半導体装置の配線材料等として有用な銅薄膜の製造に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱CVD法を示す概略説明図である。

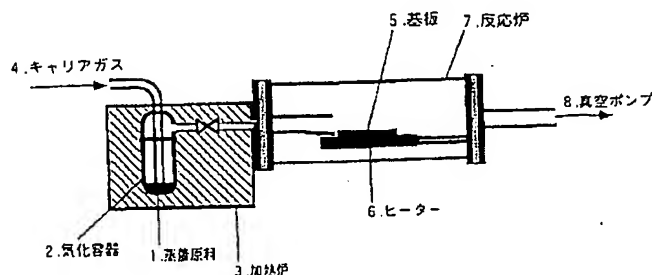
【図2】本発明有機銅化合物の熱重量曲線である。

【図3】従来有機銅化合物の熱重量曲線である。

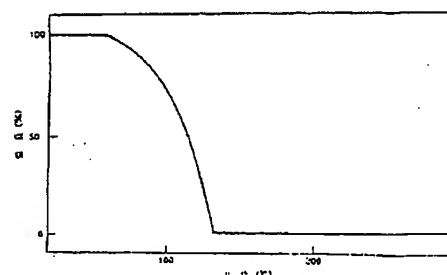
【符号の説明】

1. 蒸着原料
2. 気化容器
3. 加熱炉
4. キャリアガス
5. 基板
6. ヒーター
7. 反応炉
8. 真空ポンプ

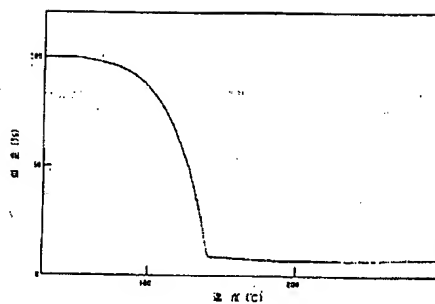
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 内田 寛人

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 小木 勝実

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

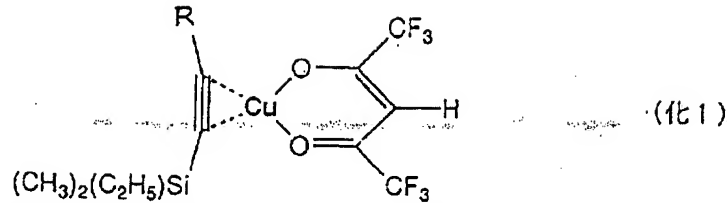
(11)特許出願公開番号

【効果】 液体流量制御装置で気化速度および成膜速度を厳密に制御できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(化1)

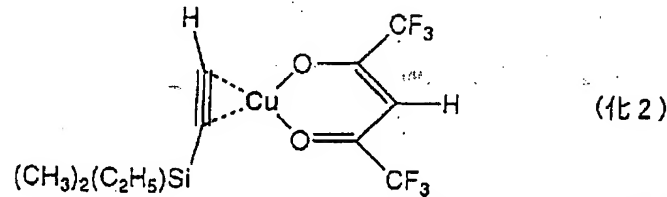
【化1】



(式中、RはHまたは低級アルキル基である)で表される、室温で液状の熱分解性有機銅(I)錯体からなる、有機金属化学蒸着法による銅薄膜形成用の有機銅化合物。

【請求項2】 下記構造式(化2)

【化2】



で表される(η²-1-ジメチルエチルシリルエチン)(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)銅(I)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機金属化学蒸着(以下、MOCVDと略記)法により導電性表面上に銅薄膜を成長させることができる、室温で液体で、熱分解性の銅薄膜形成用有機銅化合物に関する。本発明の有機銅化合物は、例えば、半導体装置のコンタクト、配線等として利用される銅薄膜パターン形成に有用である。

【0002】

【従来の技術】有機銅化合物を用いたMOCVD法による基板上への銅薄膜の形成は、工業的には、図1に示すようなCVD装置により行われる。図1に示すCVD装置において、反応室1内に設けたヒーター2の上に基板3を置き、この反応室1に気化させた蒸着原料(有機銅化合物)のガス(原料ガス)を供給する。反応室1への原料ガスの供給は、原料の有機銅化合物を原料容器5からキャリアガスに同伴させて気化室11内に送り込み、この気化室11内に多量のキャリアガスを吹き込むことにより気化させ、気化した蒸気(原料ガス)をキャリアガスと一緒に反応室1内に搬送することにより行われる。反応室1に供給された原料ガスが加熱基板3と接触すると、原料の有機銅化合物が熱分解し、分解銅が基板上に析出・堆積して、銅薄膜が形成される。

【0003】反応室1の圧力は圧力計6によって制御され、余分な分解ガスは反応室からニードルバルブ7を経

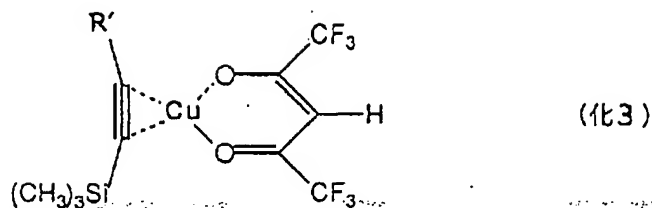
て排気される。12は銅薄膜の形成状況を監視するための石英窓である。図示のように、原料供給系は恒温槽4内に設置され、一定温度に保持される。原料供給系にも供給量の制御のためにニードルバルブ10が設置される。また、8および9は、それぞれキャリアガスおよび原料液体の流量制御装置(マスフローコントローラ、MFCと略記される)である。

【0004】蒸着原料の有機銅化合物が液状である場合には、原料容器5から気化室11に送り込まれる蒸着原料の供給速度を、液体流量制御装置(液体MFC)9で制御することができるので、これとガス流量制御装置によるキャリアガス流量の制御とを併用することによって、気化室11から反応室1に供給される原料ガスの供給速度を精密に制御することができる(但し、原料が均一な気化速度を示すことが条件になるが)。一方、室温で固体の有機銅化合物を蒸着原料とする場合には、液体MFC9による原料の供給速度の制御ができないので、この装置9を設置せずに、キャリアガス流量の制御による気化速度の制御だけで原料供給速度を制御することになるため、反応室1への原料供給速度の制御の精密性は著しく劣ることになる。

【0005】MOCVD法による銅薄膜の形成において蒸着原料として使用できる熱分解性の有機銅化合物として、下記一般式(化3)で表される(η²-1-トリメチルシリルアセチレン)(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)銅(I)が知られている。

【0006】

【化3】



【0007】式中、R' はH、メチル基、またはトリメチルシリル基 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ である。上記(化3)式で示される有機銅化合物のうち、R' がHである化合物は、Thomas H. Baum et al, J. Electrochem. Soc., 140(1), 154-159 (1993)に記載され、R' がメチル基またはトリメチルシリル基である化合物は、この論文および特開平5-202476号公報に記載されている。この公開公報の特許請求の範囲に記載された有機銅化合物は、上記一般式(化3)のR' 基およびシリル基に結合したメチル基が、メチル基以外のC₁~C₈アルキル基またはフェニル基である化合物をも包含しているが、具体的に合成が行われ、かつ蒸着原料としてMOCVD法に適用された化合物は、上記一般式(化3)で示され、かつR' 基がメチル基またはトリメチルシリル基である化合物だけである。

【0008】

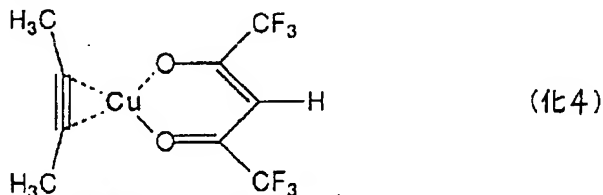
【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の一般式(化3)で示される公知の有機銅化合物、特にR' がH

またはトリメチルシリル基である化合物は、融点が室温付近または室温より高く、室温では固体であるため、前述したように液体流量制御装置を利用した原料の流量制御が困難である。また、これらの公知の有機銅化合物は、一般に蒸気圧が低いために気化速度が遅く、大面積の基板への均質な成膜が困難になるという問題もある。

【0009】さらに、MOCVD法による銅薄膜の蒸着原料として従来より使用されてきた、例えば、下記の構造式(化4)で示される有機銅化合物[(η²-1,2-ジメチルアセチレン)(η²-2,2-ジメチルアセチレン)銅(I)](銅(I))は、気化の際の加熱温度に対する気化速度が不均一となり易く、反応室に供給される原料ガスの供給速度の精密な制御が困難で、基板表面の銅薄膜の堆積速度が不均一となるという問題がある。

【0010】

【化4】



【0011】銅薄膜の膜特性(特に、電気特性)は膜厚にも依存するので、形成された銅薄膜の膜厚にバラツキが生じると、製品品質にもバラツキを生ずる。特に、近年の半導体装置の高集積化により、銅薄膜にも一層の薄膜化が求められている。膜厚が薄くなるほど、膜厚のバラツキによる膜特性の変動が著しくなるので、膜厚をより高い精度で制御する必要がある。しかし、従来の有機銅化合物では原料ガスの供給速度を精密に制御することができないため、近年の半導体装置に要求されるような均一かつ厳密な膜厚の制御が困難である。その結果、製品品質のバラツキを生じ、不良品増大による製品の歩留り低下にもつながっていた。

【0012】また、上記の従来の有機銅化合物は、気化時の原料の熱安定性にも問題があり、気化室11内で気化

した原料ガスの一部が気化室内で分解してしまうため、反応室1における原料の有効利用率が低く、気化室の清掃にも手間がかかる。

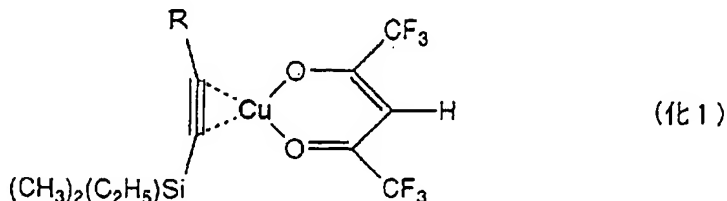
【0013】本発明の目的は、以上の問題点が解消された有機銅化合物、即ち、液体流量制御装置により供給速度を精密に制御できるように室温で液状であって、蒸気圧が高く、気化速度が大きくかつ均一であり、しかも気化の際の熱安定性に優れた、MOCVD法による銅薄膜の形成用の有機銅化合物を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記一般式(化1)

【0015】

【化1】



【0016】(式中、RはHまたは低級アルキル基である)で表される、室温で液状の熱分解性有機銅(I)錯体からなる、MOCVD法による銅薄膜形成用の有機銅化合物により達成される。上記一般式(化1)で示される有機銅化合物は、(η 2-ジメチルエチルシリルアセチレン)(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)銅(I)系化合物と総称することができる。低級アルキル基とは、C1~C4アルキル基を意味する。好ましくは、R基はHまたはtert-ブチル基である。

【0017】上記有機銅化合物のうち、RがHである化合物は、(η 2-1-ジメチルエチルシリルアセチレン)(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)銅(I)、より正確には(η 2-1-ジメチルエチルシリルエチン)(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)銅(I)と呼ぶことができる。この化合物は新規物質である。従って、本発明により、この新規物質もまた提供される。

【0018】なお、Rがメチル基である化合物は、(η 2-1-メチル-2-ジメチルエチルシリルアセチレン)(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)銅(I)、より正確には(η 2-1-ジメチルエチルシリル-1-プロピン)(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)銅(I)と呼ぶことができ、Rがtert-ブチル基である化合物は、(η 2-1-tert-ブチル-2-ジメチルエチルシリルアセチレン)(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)銅(I)、より正確には(η 2-1-ジメチルエチルシリル-3,3-ジメチル-1-ブチン)(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)銅(I)と呼ぶことができる。

【0019】本発明の有機銅化合物は、上記一般式(化1)において、左方のアセチレン型配位子にジメチルエチルシリル基が結合している点に特徴がある。このジメチルエチルシリル基の存在により、一般式(化3)で示されるトリメチルシリル基が存在する公知の類似化合物に比べて、融点が低下し、蒸気圧が高くなる。具体的には、本発明の化合物はいずれも20℃未満の融点を持つので、室温で液状である。そのため、これをMOCVD法の蒸着原料として用いた場合に、液体MFCを用いて原料を定量的に気化室に供給することが可能となる。また、蒸気圧が高いことから、大面積の基板に対して高い成膜速度で均質に銅薄膜を成膜することができる。

【0020】さらに、本発明の有機銅化合物は、一定温度での気化速度が時間にほぼ比例し、均一で安定した気化速度を示す。この均一な気化速度と、上記の液体MFCによる定量的な原料供給によって、反応室に供給される原料ガスの供給速度を精密に制御することが可能となり、近年の半導体装置に要求されるようなより一層の薄膜化の要求に対しても、膜厚を均一かつ精密に制御することができる。その結果、製品品質が安定し、製品歩留りも大幅に向上する。

【0021】また、本発明の有機銅化合物は、気化した蒸気(原料ガス)の熱安定性が高いので、加熱基板と接触するまで熱分解を起こさない。従って、気化室内での原料ガスの熱分解が起こらず、全量を完全に気化させて反応室に供給することができるため、原料の有効利用率が非常に高くなり、原料コストがそれだけ低下する上、気化室の汚れも少ない。

【0022】本発明の有機銅化合物は次のようにして合成することができる。まず、対応するアセチレン化合物： $R-C\equiv C-H$ (式中、Rは前記に同じ)を出発物質として、これを臭化エチルマグネシウムと反応させて臭化マグネシウムアセチリドを得るか、或いはブチルリチウムと反応させてリチウムアセチリドを得る。この生成物を、ジメチルエチルクロロシランと反応させて、

(化1)の左方のアセチレン型配位子を合成する。一方、(化1)中の右方の β -ジケトン型配位子(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオン、Hhfacと略記)は、対応するケトンとエステル間のクライゼン縮合により合成できる。これら2種類の配位子と酸化第一銅とを有機溶媒中で混合すると、錯体が形成され、本発明の有機銅化合物が得られる。生成物の精製は、蒸留、カラムクロマトグラフィーなどの常法により実施できる。

【0023】一般式(化1)で示されるCu(hfac)(BTMS E)を用いたMOCVD法は、例えば、図1に示すCVD装置を用いて、従来と同様に実施することができる。蒸着条件としては、下記範囲内が適当である。

基板温度： 120~250℃

気化温度： 40~70℃

圧力： 0.1~3 torr

キャリアガス流量： 90~120 ccm (Ar)

キャリアガスとしては、アルゴンのほかに、窒素、水素、ヘリウム等も使用可能である。基板材料は特に制限されないが、例えば、Ta、Nb、TiN、HfN、ZrNなどが使用できる。

【0024】

【合成例1】本例は、一般式(化1)においてRがHである本発明の有機銅化合物、即ち、(η 2-1-ジメチルエチルシリルアセチレン)(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)銅(I)[以下、Cu(hfac)(DMESA)と略記]の合成を例示する。

【0025】乾燥、窒素置換した四ツ口フラスコに無水テトラヒドロフラン(THF)200 mLを入れ、0℃に冷却した。このフラスコに取り付けたアセチレン吹き込み管よりアセチレンガスをゆっくり導入しながら、滴下ポートより臭化エチルマグネシウムの0.9 M THF溶液300 mLを徐々に滴下し、激しく攪拌した。その後、-30℃に冷却して、30 mLのTHFで希釈したジメチルエチルクロロシラン33.1 gを40分間かけて滴下し、室温に戻した後、30分間攪拌し、次いで3時間加熱還流した。その後、飽

和塩化アンモニウム水溶液を加えて、過剰のシラン化合物を加水分解した。有機層を飽和食塩水と一緒に振りまぜ、有機層からテトラヒドロフランを除去した。次いで、有機層を単蒸留により精製し、18.2 g の1-ジメチルエチルシリルアセチレン (DMESA と略記) を得た。

【0026】他方の配位子の1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオン(Hhfac)については、市販品を利用した。錯体の合成は次のようにして行った。まず、十分に窒素脱気を行った乾燥塩化メチレン300 mLをCuO微粉末34.8 gに注いで、懸濁液を得た。この懸濁液に、上記のDMESA 18.2 gを激しく攪拌しながら添加し、更にHhfac 33.7 gを滴下ロートより滴下した。反応系を2時間攪拌した後、窒素気流下で濾過し、濾液を35℃減圧下で留去して、赤褐色の粗生成物を得た。精製は、カラムクロマトグラフィーにより行い、明黄色の液体である本発明の有機銅化合物Cu(hfac) (DMESA) 20.2 gを得た。

【0027】この有機銅化合物の融点は20℃未満であり、40℃での蒸気圧は0.2 mmHgであった。この化合物の同定は¹H-NMR、元素分析等により行なった。¹H-NMR (CDCl₃); δ 0.320 (s, 6H), 0.780 (q, 2H, J=7.81), 1.030 (t, 3H, J=7.81), 1.585 (s, 1H), 6.138 (s, 1H)。

【0028】比較の目的で、錯体合成反応において、DMESAに代わって、1,2-ジメチルアセチレン(即ち、2-ブチン)を用いる以外は同様の方法で錯体合成反応を行うことにより、上記構造式(化4)で示される有機銅化合物(η²-1,2-ジメチルアセチレン)(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)銅(I)[以下、Cu(hfac)(DMA)と略記]を合成した。この有機銅化合物は融点が72℃で、室温では固体であった。

【0029】図2および3に、それぞれ本例で得た有機銅化合物Cu(hfac) (DMESA) (図2) および比較の有機銅化合物Cu(hfac) (DMA) (図3) の熱重量曲線(昇温速度10℃/min、窒素雰囲気)を示す。これらの図からわかるように、本発明の有機銅化合物は室温から約140℃までの温度で完全に気化させることが可能である。一方、比較の有機銅化合物は、気化した蒸気の熱安定性が低いため、加熱中に分解が起こり、気化終了の際に約10%程の固体残渣が残留する。従って、本発明の有機銅化合物が、気化時の蒸気の熱安定性に優れ、完全に気化可能であることがわかる。

【0030】なお、RがHで、シリル基がトリメチルシリル基である対応する有機銅化合物(即ち、一般式(化3)においてR'がHである化合物)は公知であるが、この化合物の融点は22℃であり、40℃での蒸気圧は0.1 mmHgであった。従って、シリル基がトリメチルシリル基である対応する有機銅化合物に比べて、シリル基がジメチルエチルシリル基である本発明の有機銅化合物は、融点が低く、蒸気圧が高かった。

【0031】

【合成例2】本例は、一般式(化1)においてRがtert-

-ブチル基である本発明の有機銅化合物、即ち、(η²-1-tert-ブチル-2-ジメチルエチルシリルアセチレン)(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)銅(I)[以下、Cu(hfac) (BuDMESA)と略記]の合成を例示する。

【0032】乾燥、窒素置換した三ツ口フラスコにtert-ブチルアセチレン(即ち、3,3-ジメチル-1-ブチン) 8.21 gと無水THF 160 mLを入れ、0℃に冷却した。このフラスコに、滴下ロートよりブチルリチウムの1.63Mヘキサン溶液62 mLを滴下し、攪拌した。その後、-30℃に冷却して、ジメチルエチルクロロシラン12.3 gを20分間かけて滴下し、室温に戻した後、30分間攪拌した。反応混合物を3時間加熱還流した後、飽和塩化アンモニウム水溶液で中和して、過剰のシラン化合物を加水分解した。その後、水溶液層をエーテルにより2回抽出し、有機層と抽出液とを合わせ、溶媒を減圧下で留去した。残留する油状物を減圧蒸留により精製し、10.9 gの1-ジメチルエチルシリル-2-tert-ブチルアセチレン(BuDMESAと略記)を合成した。

【0033】続いて、合成例1と同様に錯体合成を行った。即ち、十分に窒素脱気を行った乾燥塩化メチレン130 mLをCu₂O微粉末12.5 gに注いで、懸濁液を得た。この懸濁液に、上記のBuDMESA 10.9 gを激しく攪拌しながら添加し、更にHhfac 12.5 gをシリンジより滴下した。反応系を2時間攪拌した後、窒素気流下で濾過し、濾液を35℃減圧下で留去して、緑黄色の液状粗生成物を得た。精製は、80℃、0.2 torrでの真空蒸留により行い、明黄色の液体である本発明の有機銅化合物Cu(hfac) (BuDMESA) 18.5 gを得た。

【0034】この有機銅化合物の融点は10℃未満であり、50℃での蒸気圧は2 mmHgであった。この化合物の同定は¹H-NMR、元素分析等により行なった。¹H-NMR (CDCl₃); δ 0.237 (s, 2H), 0.702 (q, 2H, J=7.81), 1.00 (t, 3H, J=7.81), 1.354 (s, 9H), 6.098 (s, 1H)。

【0035】この有機銅化合物(Rがtert-ブチル基)の熱重量曲線は、合成例1で合成した有機銅化合物(RがH)の熱重量曲線とほぼ同様であった。即ち、この有機銅化合物も、気化時の蒸気の熱安定性に優れ、室温から約140℃までの温度で完全に気化させることが可能であった。

【0036】比較のために、上記のBuDMESAの合成反応において、シラン化合物として、ジメチルエチルクロロシランに代えてクロロトリメチルシラン10.8 gを使用する以外は同一条件で反応を行い、続いて上記と全く同様に錯体合成反応を行うことによって、(化3)においてR'がtert-ブチル基である有機銅化合物[η²-1-tert-ブチル-2-トリメチルシリルアセチレン)(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)銅(I)、Cu(hfac) (BuTMSA)と略記]を得た。即ち、この有機銅化合物と合成例2の生成物は、シリル基部分(合成例2ではジ

メチルエチルシリル基、比較化合物ではトリメチルシリル基)を除いて構造は同じである。

【0037】この比較用化合物の融点は46℃であり、50℃での蒸気圧は1 mmHgであった。即ち、Rがtert-ブチル基である場合についても、RがHである合成例1の場合と同様に、シリル基がトリメチルシリル基である対応する比較用化合物に比べて、シリル基がジメチルエチルシリル基である本発明の有機銅錯体は、低融点で、蒸気圧が高かった。

【0038】

【合成例3】本例は、一般式(化1)においてRがメチル基である本発明の有機銅化合物、即ち(η 2-1-メチル-2-ジメチルエチルシリルアセチレン)(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)銅(I)[以下、Cu(hfac)(MeDMESA)と略記]の合成を例示する。

【0039】乾燥、窒素置換した三ツロフラスコにメチルアセチレン(即ち、1-プロピン)11.2gと無水THF 160 mlを入れ、0℃に冷却した。このフラスコに、滴下ロートよりブチルリチウムの1.63Mヘキサン溶液70 mlを滴下し、攪拌した。その後、-30℃に冷却して、ジメチルエチルクロロシラン16.0gを20分間かけて滴下し、室温に戻した後、30分間攪拌した。反応混合物を合成例2と同様に処理して、精製後に12.3gの1-ジメチルエチルシリル-2-メチルアセチレン(MeDMESAと略記)を合成した。

【0040】得られたMeDMESA 12.3gを用いて合成例2と同様に錯体形成を行う(但し、精製はカラムクロマトグラフィーによる)ことにより、明黄色の液体である本発明有機銅化合物Cu(hfac)(MeDMESA) 12.1gを得た。

【0041】この有機銅化合物の融点は5℃未満であり、40℃での蒸気圧は1.2 mmHgであった。この化合物の同定は¹H-NMR、元素分析等により行なった。¹H-NMR(CDCl₃): δ 1.21 (s, 3H), 0.765 (q, 2H, J=7.81), 1.01 (t, 3H, J=7.81), 6.425 (s, 1H)。

【0042】なお、Rがメチル基で、シリル基がトリメチルシリル基である対応する有機銅化合物(即ち、一般

式(化3)においてR'がメチル基である化合物)は公知であるが、この化合物の融点は5℃である。従って、シリル基がトリメチルシリル基である対応する有機銅化合物に比べて、シリル基がジメチルエチルシリル基である本発明の有機銅化合物は、より低融点で、蒸気圧が高かった。

【0043】

【実施例1】合成例1および2で得た本発明の有機銅化合物[Cu(hfac)(DMESA)およびCu(hfac)(BuDMESA)]、合成例1で得た比較用の有機銅化合物[Cu(hfac)(DMA)]、ならびに公知のビス(トリメチルシリル)アセチレン型の有機銅化合物[η 2-1,2-ビス(トリメチルシリル)アセチレン](1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)銅(I)、即ち、一般式(化3)においてR'基がトリメチルシリル基である化合物、Cu(hfac)(BTMSA)と略記]のMOCVD法による銅薄膜の成膜実験を行った。

【0044】使用したCVD装置は、図1に示したものとほぼ同様であるが、原料供給系は、原料容器5と液体流量制御装置9を省略した単純なものとした。即ち、蒸着原料の有機銅化合物を一定量だけ直接気化容器に装入して所定温度に保持し、これに一定流量のキャリアガス(Arガス)を吹き込んで原料を気化させ、気化したガスを直接反応室に送給することにより、成膜を行った。成膜条件は次の通りであった。

【0045】基板: 1インチ角のTa

基板温度: 250℃

気化温度: 60~70℃

圧力: 2 torr

キャリアガスの流量: 100ccmのAr

キャリアガスの吹込み開始から10分毎に、基板上の銅薄膜の膜厚を、膜の断面SEM像から測定した。測定結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

試験化合物	気化温度	膜厚 (μm)					
		10分後	20分後	30分後	40分後	50分後	60分後
Cu(hfac) L							
L=DMESA*	60℃	2.01	4.10	6.10	8.10	10.2	11.9
L=BuDMESA*	70℃	1.75	3.45	5.13	6.90	8.60	10.3
L=DMA**	60℃	1.50	3.20	4.30	5.25	6.32	7.10
L=DMA**	70℃	1.40	3.10	4.20	5.20	6.17	7.0
L=BTMSA**	60℃	1.52	3.15	4.38	5.31	6.30	7.34

* 本発明の有機銅化合物、** 比較用の有機銅化合物
BTMSA=ビス(トリメチルシリル)アセチレン

【0047】表1からわかるように、本発明の有機銅化合物はいずれも、成膜時間に対しほぼ一定の割合で膜厚が増加し、かつその成膜速度も速いのに対し、比較用の

従来の有機銅化合物の場合は、成膜時間が30分を越えた頃から成膜量の減少傾向が顕著になることが明らかである。

【0048】また、この成膜実験の終了後に、本発明の有機銅化合物を用いた場合には、原料供給系の気化室内には分解銅の生成が見られなかったのに対し、比較用の有機銅化合物の場合には分解銅の生成が認められた。これらの結果から、本発明の有機銅化合物は、気化容器内で分解することなしに成膜時間に対し一定の速度で気化し、また気化の際の熱安定性、揮発性に優れていて、MOCVD法の蒸着原料として好適な気化特性および熱安定性を有していることがわかる。

【0049】

【実施例2】合成例1および2で得た本発明の有機銅化合物[Cu(hfac)(DMESA)およびCu(hfac)(BuDMESA)]を蒸着原料として用いて、図1に示す液体流量制御装置を備えたCVD装置により、MOCVD法による連続的な銅薄膜の成膜実験を行った。基本的な成膜条件は次に示す通りであった。

【0050】基板：1インチ角のTa/Si

キャリアガス：水素(H₂)ガス

基板温度：170～180℃

気化温度：40～50℃

成膜圧力：0.1～0.2 torr

成膜時間：10分間（基板1枚当たり）

なお、Ta/Si基板は、Si基板上にスパッタ法により膜厚100 nmのTa膜を形成することにより作製したものである。

【0051】上記条件にて基板50枚に続けて銅薄膜の成膜を行い、膜厚を測定して平均成膜速度を求めた。また、得られた銅薄膜の膜抵抗値を四探針法により測定し、その平均値を求めた。これらの試験結果を、原料蒸着原料の流量、キャリアガスの流量とともに、次の表2にまとめて示す。なお、この連続成膜試験により形成した銅薄膜の膜厚のバラツキは非常に小さかった。また、膜抵抗値についてもバラツキは小さく、均質であった。

【0052】

【表2】

試験 No	試験化合物 Cu(hfac) L	原料液体 の流量 (cc/min)	キャリアガス 流量 (sccm)	気化 温度 (℃)	基板 温度 (℃)	成膜 圧力 (torr)	成膜速度 (nm/min)	膜抵抗値 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
1	L=DMESA	0.05	50	40	170	0.1	200	2.0
2	L=DMESA	0.07	50	40	170	0.1	300	2.2
3	L=DMESA	0.10	70	40	170	0.1	420	2.2
4	L=DMESA	0.15	60	40	170	0.1	570	2.4
5	L=BuDMESA	0.05	60	50	180	0.2	320	1.9
6	L=BuDMESA	0.07	80	50	180	0.2	410	2.1
7	L=BuDMESA	0.10	70	50	180	0.2	550	2.0
8	L=BuDMESA	0.15	70	50	180	0.2	650	2.3

【0053】表2からわかるように、成膜速度は、蒸着原料の有機銅化合物の供給流量とほぼ比例している。即ち、本発明の有機銅化合物は、室温で液状であるため、気化室に供給される蒸着原料の流量を液体流量制御装置により容易かつ精密に制御でき、この液体流量の制御によって原料ガスの供給速度が厳密に制御され、最終的に成膜速度をも制御できるのである。その結果、膜特性が均一な安定した品質の銅薄膜を連続して歩留りよく製造することが可能となる。

【0054】

【発明の効果】本発明の有機銅化合物は、気化した蒸気の熱安定性が高いので、MOCVD法に適用した場合に、気化室内での熱分解が起こさずに、全量を完全に気化させて反応室に供給することができる。そのため、蒸着原料としての有効利用率が非常に高くなる。

【0055】また、この有機銅化合物は、一定温度での気化速度が時間にほぼ比例し、均一で安定した気化速度を示す上、室温で液状であって、類似の公知化合物に比べて、融点が低く、蒸気圧が高いという特徴を有する。

そのため、液体流量制御装置による定量的な原料供給が可能となり、この液体流量制御により、反応室に供給される原料ガスの供給速度、従って、成膜速度を制御することができる。その結果、近年の半導体装置に要求されるようなより一層の薄膜化の要求に対しても、膜厚を均一かつ厳密に制御することが可能となり、半導体装置の配線材料等として有用な均一な膜特性を持った銅薄膜を安定して歩留りよく工業的に連続的に成膜することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】液体流量制御装置を備えた、工業的なCVD装置を示す説明図である。

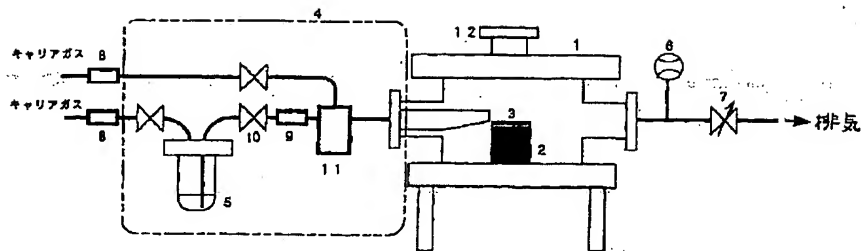
【図2】本発明の有機銅化合物の熱重量曲線を示す。

【図3】比較用の有機銅化合物の熱重量曲線を示す。

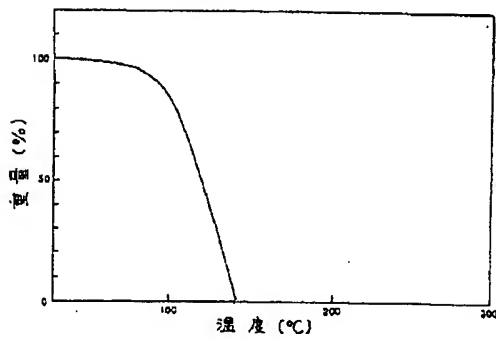
【符号の説明】

1：反応室、2：ヒーター、3：基板、4：恒温槽、5：原料容器、6：圧力計、7、10：ニードルバルブ、8：ガス流量制御装置、9：液体流量制御装置、11：気化室、12：石英窓

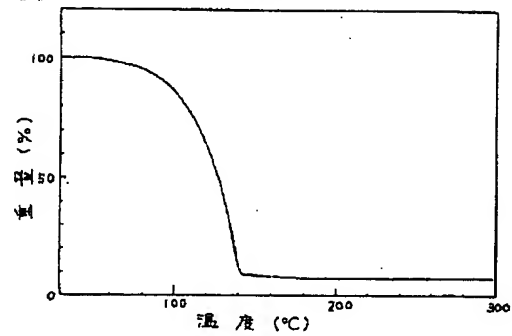
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 記庸
茨城県鹿嶋郡神栖町大字東深芝19-1 三
菱マテリアル株式会社化成部鹿島分室内

(72)発明者 小木 勝実
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内